

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-265131

(43)公開日 平成4年(1992)9月21日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

B 01 D 69/08

8822-4D

A 61 M 1/18

3 0 0

9052-4C

D 01 D 5/24

Z

7199-3B

// B 01 D 71/26

8822-4D

審査請求 未請求 請求項の数1(全3頁)

(21)出願番号

特願平3-48870

(22)出願日

平成3年(1991)2月21日

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72)発明者 下村 泰志

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(72)発明者 山口 正彦

千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興
産株式会社千葉研究所内

(74)代理人 弁理士 渡邊 一平 (外2名)

(54)【発明の名称】 多孔質中空糸膜の製造方法

(57)【要約】

【目的】 長時間の使用でもシーラムが漏洩しない人工肺用のガス交換膜、および酸素富化用のガス分離膜に好ましく使用することができる多孔質中空糸膜の製造方法を提供する。

【構成】 热可塑性多孔質中空糸膜を、その素材の融点または流動温度以上の温度雰囲気下で熱処理し、多孔質中空糸膜の外表面を部分溶融することにより、外表面を緻密層に形成し、多孔質層と緻密層の複層構造からなる多孔質中空糸膜を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性多孔質中空糸膜を、該多孔質中空糸膜を構成する素材の融点あるいは流動温度以上の温度雰囲気下で熱処理し、該多孔質中空糸膜の外表面を部分溶融することにより、多孔質中空糸膜の外表面に無孔または極めて孔の存在が少ないか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の孔が存在する緻密層を存在させたことを特徴とする多孔質中空糸膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガス交換、ガス分離のための多孔質中空糸膜の製造方法に係り、更に詳しくは、人工肺等に用いるガス交換膜、または酸素富化等に用いるガス分離膜に好適に用いることができる多孔質中空糸膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 中空糸に多数の微細孔が形成された構成を有する熱可塑性樹脂製多孔質中空糸膜は、例えば、水処理等に使用する濾過膜あるいは血漿分離等に使用する分離膜、あるいは人工肺として使用するガス交換膜などとして各種分野で利用されている。

【0003】 このような熱可塑性樹脂製多孔質中空糸膜の製造方法としては、たとえば、易溶解性物質を混合分散させた熱可塑性樹脂材料を中空糸に成形したのち、この易溶解性物質を溶媒により溶解除去して中空糸に多数の微細孔を形成する方法などが知られている。

【0004】 また、熱可塑性の結晶性高分子材料を中空糸として成形した後、これを熱処理し、次いで延伸することにより、中空糸に微細孔を発生させる方法を利用して多孔質体とする方法もまた一般的になっている。

【0005】 このようにして得られ、人工肺用のガス交換膜として使用されている多孔質中空糸膜は、その有する微細孔が透過すべき気体分子に比べて著しく大きいため、体積流として微細孔を通過する。例えば、多孔質ポリプロピレン膜等の多孔質中空糸膜を利用した人工肺が種々提案されている。

【0006】 また、人工肺用のガス交換膜としては均質膜も知られており、この場合、透過する気体分子が膜に溶解し、拡散することによってガスの移動が行われる。この代表的なものにポリジメチルシロキサンゴムがあり、製品化されている。また、膜素材の持つ気体（ガス）の種類による分離度の差を利用したガス分離膜は、複雑な温式紡糸法により製造されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 開心術の際等に応用される人工肺として、中空糸膜を用いた膜型人工肺が広く普及している。従来の多孔質中空糸膜を用いた人工肺は、開心術の際のように比較的短時間の使用では問題なく使用されている。

【0008】 しかし、肺不全の治療のように人工肺の使

用時間が長期にわたる場合には、従来の多孔質中空糸膜を用いた人工肺ではシーラム（血漿）が孔から漏洩するという問題が生じる場合があった。

【0009】 また、膜素材の持つ気体（ガス）の種類による分離度の差を利用してガス分離膜は、その効率を上げるためにガス分離を行う層をできるだけ薄くする必要があり、且つ機械的強度を保持させるために多孔質層（コア一層）と緻密層（スキン層）が必要となっており、従来、このような膜構造は複雑な温式紡糸法により

10 製造されている。また、中空糸膜として、緻密層と多孔質層を共に形成するためには多くの製造条件を制御する必要があり、工程的にも複雑なものとなっている。

【0010】 従って本発明の目的は、長時間の使用でもシーラム（血漿）が孔から漏洩しない人工肺のためのガス交換膜、あるいは膜素材の有する気体の種類による分離度の差を利用してガス分離膜に好ましく使用することができる多孔質中空糸膜を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明によれば、熱可塑性多孔質中空糸膜を、該多孔質中空糸膜を構成する素材の融点あるいは流動温度以上の温度雰囲気下で熱処理し、該多孔質中空糸膜の外表面を部分溶融することにより、多孔質中空糸膜の外表面に無孔または極めて孔の存在が少ないか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の孔が存在する緻密層を存在させたことを特徴とする多孔質中空糸膜の製造方法、が提供される。

【0012】 以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明で用いる出発材料としての熱可塑性多孔質中空糸膜は、延伸法、溶媒抽出法、または放射線を利用した方法等各種の方法で作製され、特に作製方法、および多孔化手段は問わない。

【0013】 本発明では、熱可塑性多孔質中空糸膜を、多孔質中空糸膜を構成する素材の融点あるいは流動温度以上の温度雰囲気下で熱処理し、多孔質中空糸膜の外表面を部分溶融する。これにより、多孔質中空糸膜の外表面は、無孔、または極めて孔の存在が少ないか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の存在する緻密層が形成される。

【0014】 热処理温度（部分溶融温度）は多孔質中空糸膜を構成する熱可塑性樹脂の融点あるいは流動温度以上で当該熱可塑性樹脂の分解温度以下、好ましくは当該熱可塑性樹脂の融点から分解温度以下の範囲である。

【0015】 上記温度で処理する時間は、処理温度との兼ね合いや緻密層の厚さ、緻密層を無孔にするか、極めて孔の存在が少ない状態にするか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の存在する状態にするかによって変わるが、0.5秒以上10分以下が好ましい。更に好ましくは0.5秒以上5分以下である。処理時間が0.5秒以下では、多孔質中空糸膜の外表面を部分溶融できず、10分以上では多孔質中空糸膜の外表面が溶融分解して

融断するため好ましくない。

【0016】本発明で得られる多孔質中空糸膜は、これを人工肺用として使用する場合には、その緻密層を無孔にしても良いが、ガス交換能とシーラムの漏洩との兼ね合から必ずしも無孔にする必要はなく、極めて孔の存在が少ないと状態でも、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の存在する状態としても良い。

【0017】また中空糸膜をガス分離用に使用する場合には、ガス透過性が良すぎるため、これをコントロールできるように、緻密層が無孔になっていることが好ましい。多孔質中空糸膜の緻密層の厚さは、無孔の場合には可能な限り薄いことが望ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲、好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ から $10\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。

【0018】多孔質中空糸膜の素材としては、熱可塑性樹脂であればその種類は特に限定されず、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ(4-メチル-1-ペンテン-1)等のポリオレフィン、ナイロン、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリフッ化ビニリデン、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体等の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0020】(実施例1) ポリプロピレン(商品名:UBE-PP-F109、宇部興産(株)製)を公知の方法により紡糸して中空糸にした後、延伸・多孔化することによって得られた内径 $230\text{ }\mu\text{m}$ 、外径 $350\text{ }\mu\text{m}$ 、

平均孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ (バブルポイント法による)、空隙率 70% の多孔質中空糸膜を 180°C の空気加熱槽中で 30 秒間熱処理を行った。上記によって得られた中空糸膜の外表面は完全に無孔化されており、一方中空糸内径部の表面は処理する前の状態を保持していた。

【0021】(実施例2) ポリプロピレン(商品名:UBE-PP-F109、宇部興産(株)製)を公知の方法により紡糸して中空糸にした後、延伸・多孔化することにより得られた内径 $230\text{ }\mu\text{m}$ 、外径 $350\text{ }\mu\text{m}$ 、平均孔径 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ (バブルポイント法による)、空隙率 70% の多孔質中空糸膜を 170°C の空気加熱槽中で 30 秒間熱処理した。

【0022】上記によって得られた多孔質中空糸膜の外表面の孔の数は、処理前に比べ極端に減少し、その孔径は中空糸内径部の表面の処理前の孔径よりもかなり小さくなっていた。また、中空糸内径部の表面は処理する前の状態を保持していた。

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の製造方法によれば、多孔質中空糸膜の外表面に無孔または極めて孔の存在が少ないと、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の存在する緻密層が存在する多孔質中空糸膜を得ることができ、従ってこれを人工肺のガス交換膜に使用した場合には、長時間使用しても血漿が中空糸膜の孔から漏洩する事なく、また、気体の種類による分離度の差を利用したガス分離膜に使用した場合にも、長時間の使用に耐用できる。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-265133

(43)公開日 平成4年(1992)9月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 D 69/08		8822-4D		
A 61 M 1/18	3 0 0	9052-4C		
D 01 D 5/24	Z	7199-3B		
// B 01 D 71/26		8822-4D		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号 特願平3-48872	(71)出願人 宇部興産株式会社 山口県宇部市西本町1丁目12番32号
(22)出願日 平成3年(1991)2月21日	(72)発明者 下村 泰志 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
	(72)発明者 山口 正彦 千葉県市原市五井南海岸8番の1 宇部興 産株式会社千葉研究所内
	(74)代理人 弁理士 渡邊 一平 (外2名)

(54)【発明の名称】 多孔質中空糸膜の製造法

(57)【要約】

【目的】 長時間の使用でもシーラムが漏洩しない人工肺用のガス交換膜、および酸素富化用のガス分離膜に好ましく使用することができる多孔質中空糸膜の製造方法を提供する。

【構成】 未延伸の熱可塑性樹脂製原中空糸を紡糸した後、原中空糸の外表面を部分溶融し、冷却後、延伸することにより、外表面を緻密層に形成し、多孔質層と緻密層の複層構造からなる多孔質中空糸膜を製造する。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熟可塑性樹脂製中空糸を延伸することにより多数の微細孔を形成する工程を含む多孔質中空糸膜を製造する方法において、未延伸の原中空糸を紡糸した後、該原中空糸の外表面を部分溶融し、冷却後延伸することにより、多孔質中空糸膜の外表面に無孔または極めて孔の存在が少ないか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の孔が存在する緻密層を存在させたことを特徴とする多孔質中空糸膜の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はガス交換、ガス分離のための多孔質中空糸膜の製造方法に係り、更に詳しくは、人工肺等に用いるガス交換膜、または酸素富化等に用いるガス分離膜に好適に用いることができる多孔質中空糸膜の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】 中空糸に多数の微細孔が形成された構成を有する熟可塑性樹脂製多孔質中空糸膜は、例えば、水処理等に使用する濾過膜あるいは血漿分離等に使用する分離膜、あるいは人工肺として使用するガス交換膜などとして各種分野で利用されている。

【0003】 このような熟可塑性樹脂製多孔質中空糸膜の製造方法としては、たとえば、易溶解性物質を混合分散させた熟可塑性樹脂材料を中空糸に成形したのち、この易溶解性物質を溶媒により溶解除去して中空糸に多数の微細孔を形成する方法などが知られている。

【0004】 また、熟可塑性の結晶性高分子材料を中空糸として成形した後、これを熱処理し、次いで延伸することにより、中空糸微細孔を発生させる方法を利用して多孔質体とする方法もまた一般的になっている。

【0005】 このようにして得られ、人工肺用のガス交換膜として使用されている多孔質中空糸膜は、その有する微細孔が透過すべき気体分子に比べて著しく大きいため、体積流として微細孔を通過する。例えば、多孔質ポリプロピレン膜等の多孔質中空糸膜を利用した人工肺が種々提案されている。

【0006】 また、人工肺用のガス交換膜としては均質膜も知られており、この場合、透過する気体分子が膜に溶解し、拡散することによってガスの移動が行われる。この代表的なものにポリジメチルシロキサンゴムがあり、製品化されている。また、膜素材の持つ気体（ガス）の種類による分離度の差を利用したガス分離膜は、複雑な湿式紡糸法により製造されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 開心術の際等に応用される人工肺として、中空糸膜を用いた膜型人工肺が広く普及している。従来の多孔質中空糸膜を用いた人工肺は、開心術の際のように比較的短時間の使用では問題なく使用されている。しかし、肺不全の治療のように人工

肺の使用時間が長期にわたる場合には、従来の多孔質中空糸膜を用いた人工肺ではシーラム（血漿）が孔から漏洩するという問題が生じる場合があった。

【0008】 また、膜素材の持つ気体（ガス）の種類による分離度の差を利用したガス分離膜は、その効率を上げるためにガス分離を行う層をできるだけ薄くする必要があり、且つ機械的強度を保持させるために多孔質層（コア一層）と緻密層（スキン層）が必要となっており、従来、このような膜構造は複雑な湿式紡糸法により製造されている。また、中空糸膜として、緻密層と多孔質層を共に形成するためには多くの製造条件を制御する必要があり、工程的にも複雑なものとなっている。

【0009】 従って本発明の目的は、長時間の使用でもシーラム（血漿）が孔から漏洩しない人工肺のためのガス交換膜、あるいは膜素材の有する気体の種類による分離度の差を利用したガス分離膜に好ましく使用することができる多孔質中空糸膜を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明によれば、熟可塑性樹脂製中空糸を延伸することにより多数の微細孔を形成する工程を含む多孔質中空糸膜を製造する方法において、未延伸の原中空糸を紡糸した後、該原中空糸の外表面を部分溶融し、冷却後延伸することにより、多孔質中空糸膜の外表面に無孔または極めて孔の存在が少ないか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の孔が存在する緻密層を存在させたことを特徴とする多孔質中空糸膜の製造法、が提供される。

【0011】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明者は、多孔質中空糸膜を製造する場合において、原熟可塑性樹脂製中空糸の配向状態が良くないと、その後の延伸工程において多孔性の発現性が悪いことを見出し、この観点から、配向状態の良い原中空糸を製造し、外表面のみを配向状態を悪く、あるいは無くするために外表面を部分溶融した後、中空糸を延伸することにより、配向状態が保持されている中空糸の部分は従来と同様に多孔化されるが、配向していないかあるいは配向状態の悪い外表面部は無孔であるか、または開孔していても孔の数が少なく、しかも小さいものであることを見いたした。本発明はこの知見を基礎にして完成したものである。

【0012】 本発明においては、未延伸の原中空糸を紡糸した後、原中空糸の外表面を部分溶融するが、この部分溶融温度は、中空糸を構成する熟可塑性樹脂の融点以上で分解温度以下、好ましくは熟可塑性樹脂の融点からその分解温度以下で、融点から50℃以下である。

【0013】 上記温度で処理する時間は処理温度との兼ね合いや緻密層（スキン層）の厚さ、緻密層を無孔にするか、極めて孔の存在が少ない状態にするか、多孔質層（コア一層）に比して小さい孔径の存在する状態にするかによって変わるが、0.5秒以上10分以下が好ましい。更に好ましくは0.5秒以上5分以下である。処理

時間が0.5秒以下では、原中空糸の外表面が部分溶融せず、無孔化または少量の開孔化しかできないので好ましくなく、一方、10分を超えると原中空糸の外表面が溶融して融断するため好ましくない。

【0014】次に本発明の延伸工程は、公知の方法を使用すればよく、特定の温度範囲で一段または多段で延伸する方法、例えば室温近傍で延伸した後、140～150℃の温度範囲で更に延伸する方法、特定温度範囲において特定延伸歪速度で延伸する方法や、空素、酸素、アルゴン、一酸化炭素、メタン及びエタンからなる群より選ばれた媒体中で延伸温度が-100℃以下の温度であって、且つ該媒体の沸点より50℃高い温度以下の範囲で延伸を行う方法等、特定温度範囲及び/または特定媒体中で、あるいは特定温度範囲及び/または特定延伸歪速度で延伸して、複層構造(多孔質層と緻密層)の熱可塑性樹脂製多孔質中空糸膜を得る方法が適宜採用される。

【0015】また、多孔質層(コアー層)の空隙率を上げることがガス交換、ガス分離の効率が良好になるために重要である。延伸倍率としては、空隙率はある範囲内で延伸倍率が大きいほど大きくなり、初期の値に対して50～400%、好ましくは200～300%である。空隙率としては、30～80%、好ましくは60～75%である。延伸倍率400%を超えて延伸すると中空糸径が細くなったり、孔径がむしろ小さくなったりするため好ましくない。

【0016】本発明で得られる多孔質中空糸膜は、これを人工肺用として使用する場合には、その緻密層は無孔にしても良いが、ガス交換能とシーラムの漏洩との兼ね合から必ずしも無孔にする必要はない、極めて孔の存在が少ない状態でも、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の孔が存在する状態としても良い。また、中空糸膜をガス分離用に使用する場合には、緻密層が無孔になっていることが好ましい。

【0017】多孔質中空糸膜の緻密層の厚さは、無孔の場合は可能な限り薄いことが望ましく、0.1μmから20μmの範囲、好ましくは0.1μmから10μmの範囲である。本発明に使用する熱可塑性樹脂は特に制限されるものではないが、例えばポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ(4-メチルーベンテン-1)等のポリオレフィン、ポリフッ化ビニリデン、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体等の熱可塑性樹脂が挙げられる。

【0018】また、使用する熱可塑性樹脂の分子量を溶融粘度で表した場合、その溶融粘度(メルトフローインデックス(MFI))あるいはメルトイインデックス(MI)は中空糸の紡糸可能な範囲であれば、特に限定を必要とするものではない。例えば、ポリプロピレンを使用する場合、原中空糸の紡糸の効率、生産性を考慮すると、0.5から10g/10分のものを用いることが好ましい。

【0019】本発明においてポリプロピレン中空糸を用いる場合、まず上記のような所定の溶融粘度を有するポリプロピレンを公知の中空糸製造法に従って紡糸し、未延伸ポリプロピレン中空糸とする。例えば、紡糸温度は使用する熱可塑性樹脂を吐出することのできる温度以上であって当該樹脂の熱分解温度以下の範囲内の温度で行うことができる。熱可塑性樹脂としてポリプロピレンを使用する場合には、その紡糸温度は、例えばポリプロピレンを吐出することのできる温度以上であって、ポリプロピレンの熱分解温度以下であればよく、通常170～300℃、好ましくは190～270℃である。

【0020】また、高密度ポリエチレンを使用する場合には、通常150～300℃、好ましくは160～270℃である。ポリ(4-メチルーベンテン-1)を使用する場合には、通常260～330℃、好ましくは270～300℃である。ポリフッ化ビニリデンを使用する場合には、通常190～300℃、好ましくは190～280℃である。エチレンテトラフルオロエチレン共重合体を使用する場合には、通常290～350℃、好ましくは190～280℃である。

【0021】尚、本発明においては、延伸工程にかける前に、例えばポリプロピレンの場合、原中空糸を100～155℃の範囲の温度で熱処理を行うことは、原中空糸の配向結晶化をより成長させるため好ましい。また延伸工程にかけた後に、例えばポリプロピレンの場合、延伸中空糸を張力を掛けたまま100～155℃の範囲の温度で熱固定処理を行うことは、延伸中空糸の熱収縮防止になるため好ましい。

【0022】上記のようにして得られた多孔質中空糸膜は、未延伸中空糸の部分溶融していない層が多孔質層となり、未延伸中空糸の部分溶融した層が緻密層で、無孔あるいは極めて孔の存在が少ないか、あるいは多孔質層に比して小さい孔径の孔が存在する層となった組合せの複層構造を呈する。また、その層比は未延伸熱可塑性樹脂中空糸の部分溶融した際の、部分溶融による未延伸中空糸の配向性の相違による複層構造における層比により制御される。

【0023】本発明においては、未延伸の中空糸の部分溶融の範囲を完全に制御することができ、予め原中空糸の段階で配向状態の異なる層を目的通りに設定することができるため、延伸後得られる中空糸膜の複層構造も完全に制御される。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例に基いて更に説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。

【0025】(実施例1) ポリプロピレン(商品名:UBE-PF109、宇部興産(株)製、MFI=9g/10分)を直径33mm、内径27mmの気体供給管を備えた中空糸製造用ノズルを使用し、紡糸温度200℃、引き取り速度116m/分で紡糸して、内径230

5

μm 、外径350 μm の原中空糸を得た。次に、この原中空糸を185°Cの空気加熱槽中で30秒間処理を行つて原中空糸の外表面を部分溶融し、冷却後、135°Cの温度で初期長さに対して延伸倍率300%、歪速度8.33%/分で延伸し、延伸状態を保ったまま150°Cの加熱空気槽内で2分間熱処理をして中空糸膜を製造した。

【0026】得られた中空糸膜の外表面は完全に無孔化されており、中空糸内径部の表面は原中空糸の外表面を部分溶融処理しないで製造した時の孔径のものであつた。また空隙率は60%であった。

【0027】(実施例2) ポリプロピレン(商品名:UBE-PP-F109、宇部興産(株)製、MFI=9g/10分)を直径33mm、内径27mmの気体供給管を備えた中空糸製造用ノズルを使用し、糸温度200°C、引き取り速度116m/分で紡糸して、内径230 μm 、外径350 μm の原中空糸を得た。次に、この原

6

中空糸を170°Cの空気加熱槽中で30秒間処理を行つて原中空糸の外表面を部分溶融し、冷却後、135°Cの温度で初期長さに対して延伸倍率400%、歪速度8.33%/分で延伸し、延伸状態を保ったまま150°Cの加熱空気槽内で2分間熱処理をして中空糸膜を製造した。

【0028】得られた中空糸膜の外表面は孔の数も減少し、その孔径は中空糸内径部の表面の孔径(処理前の孔径)よりかなり小さくなっていた。中空糸内径部の表面は処理する前の状態を保持していた。また空隙率は68%であった。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、長時間の使用でもシーラム(血漿)が孔から漏洩せず、かつ多孔質層と緻密層の複層構造からなり、層厚さが薄くしかも機械的強度も優れた多孔質中空糸膜を、効率的に製造することができる。